

JP2250990

Publication Title:

PRODUCTION OF PURE TITANIUM OR TITANIUM ALLOY MATERIAL

Abstract:

Abstract of JP2250990

PURPOSE:To improve the fatigue strength of a pure Ti or Ti alloy material without increasing the surface roughness by polishing the surface of the material subjected to final working and final heat treatment and pickling the material with an aq. soln. contg. specified amts. of hydrofluoric acid and nitric acid.
CONSTITUTION:The surface of a pure Ti or Ti alloy material subjected to final working and final heat treatment is polished to remove wrinkle-like microcracks in the surface. The material is then pickled in an aq. soln. contg. 1 to 5wt.% hydrofluoric acid and \geq 30wt.% nitric acid. The surface layer of the material is removed without increasing the surface roughness, residual stress produced by the polishing is relieved and a pure Ti or Ti alloy material having improved fatigue strength is obtd. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

⑫ 公開特許公報(A)

平2-250990

⑤Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 平成2年(1990)10月8日

C 23 G 1/10

8722-4K

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭発明の名称 純チタンまたはチタン合金材料の製造法

⑯特 願 平1-71369

⑰出 願 平1(1989)3月23日

⑱発 明 者 門 河 昌 宏 兵庫県尼崎市東向島西之町1番地 住友金属工業株式会社
鋼管製造所内⑲発 明 者 垂 井 博 明 兵庫県尼崎市東向島西之町1番地 住友金属工業株式会社
鋼管製造所内⑳発 明 者 杉 本 由 仁 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株
式会社内

㉑出 願 人 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

㉒代 理 人 弁理士 広瀬 章一 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

純チタンまたはチタン合金材料の製造法

2. 特許請求の範囲

最終加工および最終熱処理を施した純チタンまたはチタン合金材料の表面を研磨した後に、希酸:1~5重量%および硝酸30重量%以上を含有する水溶液で前記材料を酸洗することを特徴とする、疲労強度を改善した、純チタンまたはチタン合金材料の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、疲労強度を改善した純チタンまたはチタン合金材料の製造法に関する。

(従来の技術)

純チタンまたはチタン合金材料(以下、“チタン系材料”と総称する)は、比強度が大きく、優れた耐食性を示す材料であって、とくにチタン合金材料は、極めて優れた軽量高強度材料であって、航空・宇宙用材料(航空機用等)として、従来よ

り用いられている材料である。例えば、Al: 6重量%、V: 4重量%を含有するチタン合金の引張強さは鉄の2倍以上であり、比重は鉄の約60%である。

具体的には、チタン系材料は、純チタン管またはチタン合金管として、耐食性、強度および軽量性が要求される、例えば航空機の油圧配管材料としてまたは自転車のフレーム用材料として用いられている。特に航空機用の油圧配管として用いられる場合には、前述した特性の他に、繰り返し荷重に対する強度、すなわち優れた疲労強度が求められる。

ところでかかる純チタン管またはチタン合金管は、従来より次に示す工程で製造されている。すなわち

(i) 1回または数回の冷間加工(主として冷間圧延)により製品寸法に近似したものを作り(最終加工)、その後熱処理を行う(最終熱処理)。

(ii) 前記(i)の工程後の管の内外面には、微小なしわ状の疵が存在する。かかる疵が最終的に

製品に存在すると、この底のある部分から割れが発生・進行しやすくなり、疲労強度が低下したり、偏平試験・曲げ加工等により割れが発生してしまう。したがって (i) の工程後に、管の内外面を研磨し、微小なしわ状の底を除去する。

(ii) 前記 (i) の工程により管の内外面を研磨した後に、かかる研磨により表面に生じる残留応力を除去するために酸洗を行う。これは通常、管状製品の内外面を研磨した後は、引張残留応力が前記製品の表面に残り、これがそのまま残ってしまうと、応力腐食割れが発生し、また疲労強度が低下するため、このような問題を解決するために行うのである。

かかる酸洗は、従来よりオーステナイトステンレス鋼の脱スケールに用いられる酸洗液と同じもの、すなわち弗酸を約3重量%、硝酸を約7重量%含有する水溶液を用いて、管の表面から25 μ m程度の深さの表層部を除去することで行われていた。25 μ m程度の表層部を除去することが残留応力を除去するためには必要であると経験的に知ら

れていたからである。

(発明が解決しようとする課題)

ところがこの酸洗液を用いて酸洗を行うと、製品である管の表面粗さが増大してしまう。第3図に酸洗量 (μ m) と管の表面の十点平均表面粗さ R_a (μ m) との関係をグラフで示す。第3図から明らかなように、研磨時 (酸洗前) には表面粗さ R_a が1 μ m程度であるが、25 μ mの酸洗を行うと、表面粗さは増加して2 μ mを超えてしまうことがわかる。

一方、表面粗さが増加すると疲労強度が低下することは一般的に広く知られている。すなわち従来は、疲労強度を低下させる要素の1つである、研磨により発生する残留応力を除去するために酸洗を行っても、かかる酸洗により管の表面粗さが増加するために残留応力の低下と表面粗さの増加とが相殺し合って、疲労強度はやはり低下することになってしまうのである。

すなわち従来は、疲労強度の低下を防いだチタン系材料を製造することはできなかったのである。

ここに本発明の目的は、疲労強度を改善したチタン系材料の製造法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは上記の課題を解決するため、まず従来から用いられている酸洗液中の各成分、すなわち弗酸および硝酸のそれぞれが、チタン系材料の表面粗さに与える影響の大きさに着目し、これを調べるため、

①硝酸濃度を10重量%で一定として、弗酸濃度を1~7重量%に変化させた場合の、弗酸濃度と表面粗さとの関係、および

②弗酸濃度を3重量%で一定として、硝酸濃度を5~50重量%に変化させた場合の、硝酸濃度と表面粗さとの関係

を調査した。この実験では、チタン系材料として、Ti-3Al-2.5Vのチタン合金板を用いた。結果を第1図および第2図にグラフで示す。

第1図より硝酸濃度が1~7重量%の範囲内では、表面粗さは略一定であって、また表面粗さの絶対値も従来と同程度の2 μ m程度であることがわ

かった。また第2図より、硝酸濃度が0~10重量%のときは表面粗さが酸洗前に比較して著しく増大するが、硝酸濃度が10~20重量%のときには、従来と同程度の表面粗さ (2 μ m程度) となり、硝酸濃度が20~30重量%のときには表面粗さが小さくなり、さらに30重量%を超えると研磨時 (酸洗前) の表面粗さと同程度の表面粗さまで改善されることがわかった。

この第1図および第2図にグラフで示した結果を基に、さらに本発明者らは検討を続けた結果、硝酸濃度を30重量%とし、弗酸濃度を1~7重量%の範囲で変化させたときには、酸洗後のチタン系材料の表面粗さは約1 μ mで一定であることを知見した。

すなわちオーステナイトステンレス鋼に用いていた、従来の酸洗液では、液中の弗酸濃度が硝酸濃度に対して相対的に高いため、部分的に連続してチタン系合金材料の表面と反応して、酸洗後の製品の表面粗さが粗くなるのに対して、硝酸濃度を30重量%以上と高くし、弗酸濃度を従来の酸洗

液と同程度にすれば、チタン系材料との弗酸の過剰な反応を硝酸が抑制して、表面粗さの低下を防止しながら、酸洗を行うことができることを知見して、本発明を完成した。

ここに本発明の要旨とするところは、最終加工および最終熱処理を施したチタン系材料の表面を研磨した後に、弗酸:1〜5重量%および硝酸30重量%以上を含有する水溶液で前記材料を酸洗することを特徴とする、疲労強度を改善した、純チタン系材料の製造法である。

本発明において、「純チタン」とは、いわゆる純チタンを意味し、一般的にチタン含有量が99重量%以上の材料をいう。また「チタン合金」としては、Ti-Al-V系合金、Ti-Al-V-Sn系合金またはTi-Nb系合金等が例示され、Tiを50重量%以上99重量%未満含有する材料をいう。

また本発明において、「チタン系材料」とは、たとえば純チタン管またはチタン合金管が例示される。かかる純チタン管またはチタン合金管は、優れた耐食性、強度および軽量性さらには疲労強

度等の特性を有し、たとえば航空機の油圧作用配管用として、または自転車のフレイム用等として用いられるものである。

また本発明において、「純チタン管」としては、JIS B 4630、B 4631の1種、2種、3種に示される管またはASTM B337、B338のグレード1、2、3または7に示される管が、また「Ti合金管」としては、Ti-Al-2.5V、Ti-Al-4V、Ti-Al-6V-2SnまたはTi-50Nbからなる管が例示される。
(作用)

以下本発明にかかるチタン系材料の製造法について詳述する。なお、説明の便宜上、以下において「チタン系材料」としては、「チタン管」で代表させるが、本発明はこれにより限定されるものではない。

また本明細書において「%」は特にことわりがない限り、「重量%」を意味するものとする。

本発明において、チタン管は一般的に

①スポンジチタンを主原料として消耗電極式アーク炉またはプラズマビーム炉により真空または

不活性ガス中で溶製した鋳塊を熱間圧延または熱間鍛造によりビレットとなし、このビレットから例えば熱間押出しの如き熱間製管法によって製造した縫目無管を素管にして冷間圧延することにより、または、

②前記①の鋳塊に、熱間圧延または熱間圧延後冷間圧延を行って得た板材を管状溶接後に冷間圧延することにより得られる。

そして、前記①の工程または②の工程で得られた、いずれのチタン管も、その後、焼なまし、脱スケールまたは適当な矯正を行なわれて、所望の形状を具備するようになる。

このようにして、最終加工および最終熱処理が行なわれたチタン管の内面および/または外面には、冷間加工に伴う微少なしわ状の疵が存在するため、前述したようなチタン管の疲労強度の改善を目的とした研磨が行なわれる。かかる研磨は、微少なしわ状の疵を完全に除去するまで行うものであって、通常、研磨ベルトを用いて行う。

この研磨が行われたチタン管の表面には、研磨により残留応力が発生しているため、この残留応力を除去するために酸洗を行う。

ここまでは、従来のチタン系材料の製造過程と同一であるが、本発明はこの酸洗において用いる酸洗液中の弗酸濃度および硝酸濃度をそれぞれ、1〜5%、30%以上と限定することにより、酸洗後の製品の表面粗度の増加を防ぎ、製品の疲労強度の低下を防止する点に特徴を有する。したがって、弗酸濃度および硝酸濃度を前記のように限定した理由について説明する。

弗酸濃度: 1〜5重量%

弗酸濃度が1%未満であると、酸洗液と純チタンまたはチタン合金材料との反応速度が著しく小さくなり、実質的に酸洗が行たえないことになってしまう。また5%超であると、酸洗液と前記材料との反応速度が著しく大きくなり、前記材料の酸洗量の目標値25μmの維持・制御が困難となり、結果的に表面粗さが増加してしまう。したがって、酸洗液中の弗酸濃度を1〜5%と制限する。

硝酸濃度：30重量％以上

酸洗液中の硝酸は、一般的に酸洗液と純チタンまたはチタン合金との反応抑制剤として作用する。本発明者らの知見によれば、酸洗液中の硝酸量は、希酸1～5％に対し、30％以上であれば、希酸と純チタンまたはチタン合金との過剰な反応を効果的・適度に抑制して、酸洗後にも、純チタンまたはチタン合金材料の表面粗さの増加を発生しないのである。したがって、酸洗液中の硝酸濃度を30％以上と制限する。

なお、硝酸濃度の上限は、本発明の奏する作用効果を具備するという観点からは特に設ける必要はないが、本発明にかかる酸洗液を安価に、かつ容易に得るという観点からは、市販の硝酸水溶液（硝酸濃度：67.5％）を用いることが望ましく、この硝酸水溶液を用いた場合に、本発明にかかる酸洗液中の硝酸濃度の上限は、

$$99 \times 0.675 = 66.8 \text{ 〇〇}$$

となり、酸洗液の製造コストを低減するという観点からは、この66.8％が工業的な意味における硝

酸濃度の上限である。

さらに酸洗法は、従来法に何ら変わるところはなく、例えば酸洗槽内を連続的に通過させる方法や酸洗槽内に浸漬する方法が例示される。

以上詳述してきた本発明により、チタン系材料の疲労強度を改善することができる。

さらに本発明を実施例を用いて詳述するが、これはあくまでも本発明の例示であり、これにより本発明が不当に制限されるものではない。

実施例

材質JIS H4630 3種からなる管状試験片の試料№1ないし試料№9の表面を研磨して、その粗さを R_z 1 μ とし、この表面層を25 μ 除去するために、第1表に示す条件で酸洗を行った。酸洗処理温度、酸洗処理時間および酸洗後の表面粗さ R_z を同表に示す。

また試料№1、2、5、8および9について疲労強度試験をした。試験方法はJIS-Z2274 に準じた回転曲げ疲れ試験法とし、試験管(190.5mm長さ)に2.1kgf/mm²の内圧を付与する一方、13.36 kgf/

mm² の繰返し曲げ応力を付与した時の繰返し回転曲げ回数を、同表に示す。

第 1 表

試料 №	酸洗液 (%)			温度 (℃)	時間 (分)	酸洗後 の粗さ R_z (μ m)	疲 労 強 度 (回)	備 考
	HF	HNO ₃	水					
1	1	30	残	20	20	1.0	$\geq 10^7$	本 発 明 例
2	3	30	残	20	5	1.1	$\geq 10^7$	
3	3	50	残	20	20	1.1	—	
4	3	66.8	残	20	40	1.0	—	
5	5	40	残	20	6	1.1	$\geq 10^7$	
6	0.5	30	残	20	110	0.9	—	比 較 例
7	6	30	残	20	1	1.1	—	
8	3	28	残	20	4	1.9	7×10^6	
9	3	7	残	20	1	2.3	1×10^6	

(注) 〇 は、本発明の範囲外。

第1表から判るように、本発明例のものは全て酸洗後の表面粗さ R_z はほぼ1 μ であり、疲労強度も航空機用に油圧配管として要求される 10^7 回以上を満足している。

これに対し、希酸濃度が本発明の範囲を外れる

試料№6および№7は表面粗さ R_z は本発明例のものとはほぼ同等であるが、下限を外れる試料№6の場合は処理時間が極めて長くなって非能率的であり、また上限を外れる試料№7の場合は処理時間が極めて短く酸洗量の目標値25 μ の工業生産ベースにおける維持制御が困難となる。

また、硝酸濃度が本発明の範囲を外れる試料№8および№9はいずれも酸洗後の表面粗さ R_z が大きく疲労強度も 10^7 回を満足しない。

(発明の効果)

以上詳述してきたように、本発明により、チタン系材料の表面粗さを低下させずに、その表面の残留応力層を除去することが可能となり、チタン系材料の疲労強度を改善することが可能となった。

かかる効果を有する本発明の意義は極めて著しい。

4.図面の簡単な説明

第1図は、酸洗液中の希酸濃度とチタン系材料の表面粗さとの関係を表わすグラフ；

第2図は、酸洗液中の硝酸濃度とチタン系材料

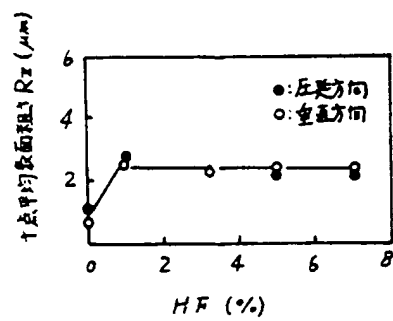
の表面粗さとの関係を変わすグラフ；および

第3図は、従来の酸洗液を用いて酸洗を行った際の、酸洗量と管の表面粗さとの関係を変わすグラフである。

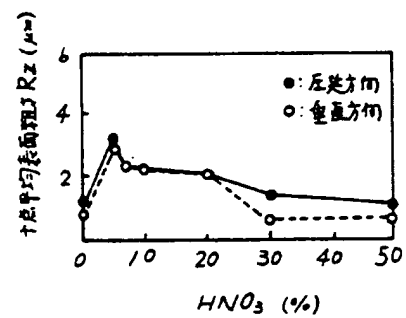
出願人 住友金属工業株式会社

代理人 弁理士 広瀬章一（外1名）

第1図



第2図



第3図

